

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-160041

(43)Date of publication of application : 03.06.1992

(51)Int.Cl.

C03C 27/12

B60J 1/00

B60S 1/02

(21)Application number : 02-284280

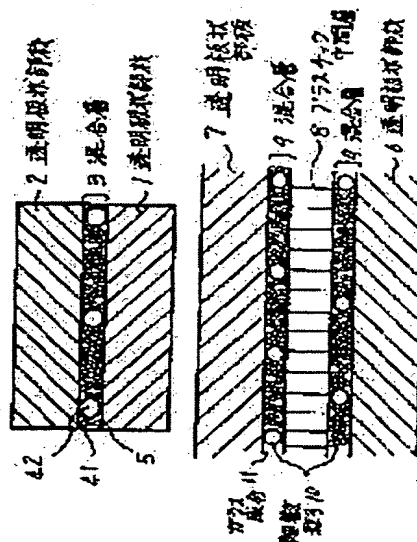
(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 24.10.1990

(72)Inventor : ENDO KIJU
YAMADA TOSHIHIRO
DEGAWA TAKU**(54) WINDSCREEN FOR AUTOMOBILE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To easily and inexpensively obtain the photoselective transmissible membrane of the sandwich windscreen for automobiles by forming a mixed layer composed of superfine particles of specific particle sizes and glass components on the intermediate layer of sandwich glass.

CONSTITUTION: This windscreen for automobiles is constituted by forming the mixed layer 3 composed of the superfine particles 41 (the superfine particles 42 are used as spacers) having $\leq 0.1\mu\text{m}$ average grain diameter between transparent plate members 1 and 2 and the glass components 5. Further, the following constitution may be adopted: The intermediate layer 8 consisting of plastics is provided between the transparent plate members 6 and 7 and the mixed layers 9, 9 composed of the superfine particles 10 and glass components 11, respectively having $\leq 0.1\mu\text{m}$ average grain diameter between this intermediate layer 8 and the respective plate members 6, 7. The superfine particles having transparent conductivity and/or IR reflection function are used as the above-mentioned superfine particles.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平4-160041

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月3日

C 03 C 27/12
B 60 J 1/00
B 60 S 1/02

L 7821-4G
Z 8307-3D
A 8510-3D

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全7頁)

⑭ 発明の名称 自動車用窓ガラス

⑯ 特 願 平2-284280

⑰ 出 願 平2(1990)10月24日

⑱ 発 明 者 遠 藤 喜 重 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研
究所内
⑱ 発 明 者 山 田 俊 宏 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研
究所内
⑱ 発 明 者 出 川 卓 茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所佐和
工場内
⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑲ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

自動車用窓ガラス

2. 特許請求の範囲

1. 透明板状部材間に平均粒径0.1 μm 以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなることを特徴とする自動車用窓ガラス。
2. 透明板状部材間に2超微粒子とガラス成分とを挟み、該ガラス成分によつて前記板状部材同士を接着することを特徴とする自動車用窓ガラス。
3. 透明板状部材間にプラスチックの中間層を設け、この中間層と前記各板状部材との間に夫々平均粒径0.1 μm 以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなることを特徴とする自動車用窓ガラス。
4. 透明板状部材間にプラスチックの中間層を設け、この中間層と前記各板状部材との間に超微粒子とガラス成分とを挟み、該ガラス成分によつて前記各板状部材とプラスチック中間層と

を接着することを特徴とする自動車用窓ガラス。

5. 請求項1乃至4のいずれかにおいて、更に平均粒径0.3~0.5 μm のスペーサ用微粒子を前記混合層中に混在させることを特徴とする自動車用窓ガラス。
6. 請求項1乃至5のいずれかにおいて、前記超微粒子は透明導電性の機能を有することを特徴とする自動車用窓ガラス。
7. 請求項1乃至5のいずれかにおいて、前記超微粒子は赤外線反射機能を有することを特徴とする自動車用窓ガラス。
8. 請求項1乃至5のいずれかにおいて、前記ガラス成分は有機ケイ素を主成分とすることを特徴とする自動車用窓ガラス。
9. 一方の板状部材上に超微粒子とガラス成分との混合塗布液をスプレーコートして混合層を形成し、次いで予備乾燥を行い、次に他方の板状部材を張り合わせ、その後焼成して膜形成と板状部材同士の接着を同時に行うことを特徴とする自動車用窓ガラスの製造方法。

10. 前記請求項9において、前記混合層の焼成及び板状部材同士の接着を紫外線照射により行うことを特徴とする自動車用窓ガラスの製造方法。
11. 自動車用窓ガラスとして請求項1乃至8のいずれかより選ばれるガラス構造物を用いることを特徴とする自動車。
12. 請求項11において、前記自動車用窓ガラスがデフロスタ機能具备することを特徴とする自動車。
13. 請求項11において、前記自動車用窓ガラスが赤外線反射機能具备することを特徴とする自動車。
14. 請求項11において、前記自動車用窓ガラスが電磁シールド機能を有することを特徴とする自動車。
15. 透明板状部材間に平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなることを特徴とする空調用窓ガラス。
16. 透明板状部材間にプラスチックの中間層板状部材を設け、この中間層と前記各板状部材との

〔従来の技術〕

従来、自動車用窓ガラスには、光選択透過ガラスとして良好な透過性と赤外線反射特性を有する膜を形成して自動車室内に入る太陽エネルギーを一部カットして冷房負荷を低減する方法が検討されてきた。また最近、自動車のエレクトロニクス化に伴い、自動車外部からの各種電磁波による誤動作が問題となり、このため窓ガラスに電磁波を遮断する方法が検討されている。

これらの膜の形成は特開昭63-206332号公報に記載のようにAgなどの金属あるいは SnO_2 、 In_2O_3 などの金属酸化物を、スパッタ、CVD、アーク蒸着などの方法により行っている。

一方、近年安全性の点から、フロントガラスにはプラスチックを中間層として設けた合わせガラス以外の使用を認めない国が増えている。また最近フロントガラス以外のガラスにも合わせガラスが多く使用されつつある。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術の光選択透過膜を形成する方法で

間に夫々平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなることを特徴とする空調用窓ガラス。

17. 請求項15または16において、前記ガラス成分が前記各部材同士の接着することを特徴とする空調用窓ガラス。
18. 請求項15乃至17のいずれかにおいて、更に平均粒径 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ のスペーサ用微粒子を前記混合層中に混在させることを特徴とする空調用窓ガラス。
19. 窓ガラスとして請求項15乃至18のいずれかより選ばれるガラス構造物を用いることを特徴とする建築物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は自動車用窓ガラスに係り、特に透明導電性赤外線反射ガラスに好適な自動車用窓ガラスとその製造方法、及びこれを用いた自動車、並びにこの原理を応用した空調用窓ガラスと建築物に関する。

は、所望の特性すなわち耐久性、可視光透過性、赤外線反射特性、電磁波遮断特性を得るためには大がかりな真空装置が必要不可欠であると同時に複雑な膜形成工程を経なければならず、しかもその形成条件範囲も狭いと言う問題点があつた。

また合わせガラスの製造では、製造工程中の水分管理がガラスと中間層との接着力に重要な影響をおよぼすとともに、徐々に加圧しながら温度を上げて接着しなければ良好な品質が得られないなどの問題点があつた。

本発明の目的は、自動車用合わせ窓ガラスの光選択透過膜を簡便にしかも安価に製造することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、合わせガラスの中間層に $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の超微粒子とガラス成分の混合層を形成することにより達成される。

本発明の自動車用窓ガラスは次のいずれかの構成を特徴とし、いずれも建築物用の空調用窓ガラスとしても応用可能である。

- (1) 透明板状部材間に平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなる。
- (2) 透明板状部材間にて超微粒子とガラス成分とを挟み、ガラス成分によつて板状部材同士を接着する。
- (3) 透明板状部材間にプラスチックの中間層を設け、この中間層と各板状部材との間に夫々平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなる。
- (4) 透明板状部材間にプラスチックの中間層を設け、この中間層と前記各板状部材との間にて超微粒子とガラス成分とを挟み、該ガラス成分によつて前記各板状部材とプラスチック中間層とを接着する。
- (5) 上記いずれかにおいて、更に平均粒径 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ のスペーサ用微粒子を前記混合層中に混在させる。
- (6) 前記いずれかにおいて、超微粒子は透明導電性及び/または赤外線反射の機能を有する。

する。自動車用窓ガラスでは可視光透過率は70%以上という法的規制がある。

このことから導電性、赤外線反射特性70%以上の両方の機能を満足する膜厚としては $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 以下が望ましい。したがつて超微粒子の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下好ましくは $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ が望ましい。例えば、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ で、超微粒子粒径 $0.03\mu\text{m}$ を使用して均一に塗布すると約10層の超微粒子層になり、良好な特性が得られる。

尚、粒径は原料粒子ごとに平均粒径に極力近いものが好ましく、最大でも混合層膜厚以下とする。但し、膜厚を調整すべくスペーサ用の微粒子の添加や、粒径の異なる電種超微粒子の併用を妨げない。

(ガラス成分)

混合層中のガラス成分とは、比較的低温で、合わせガラスのガラス同士あるいは中間層のプラスチックとガラスを接合する機能を有するものであつて、有機ケイ素あるいは有機ケイ素化合物が挙

- (7) 前記いずれかにおいて、ガラス成分は有機ケイ素を主成分とする。

本発明の自動車は上記いずれかのガラス構造物を適用したものである。この場合、ガラス構造物における前記板状部材間の厚さ(=混合層の厚さ)は $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ が望ましい。

以下、本発明の各構成要件について分説する。
(超微粒子)

本発明に使用する超微粒子とは、粒径が少なくとも $0.1\mu\text{m}$ 以下の透明導電性、赤外線反射機能あるいは電磁遮断機能を有するものであつて、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 などの金属酸化物あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

この中で $\text{SnO}_2+10\text{wt}\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、あるいは $\text{In}_2\text{O}_3+5\text{wt}\%\text{SnO}_2$ は導電特性と赤外線反射特性が優れているので好ましい。この導電性と赤外線反射特性は膜厚によつても大きく影響される。通常膜厚が厚くなると導電性、赤外線反射特性は向上するが可視光透過特性は逆に低下

げられる。この中でも低温合成が可能なアルコキシドすなわちケイ素とアルコールの化合物例えばテトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ などが好ましい。また中間層のプラスチックとガラスを接合するために上記有機ケイ素にシランカップリング剤を添加した。時に中間層としてよく用いられているポリビニルブチラル(PVB)とガラスとの接着にはγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、β-3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が好ましい。

(板状部材)

板状部材は光の透過の観点から透明であるべきであり、代表的にはガラス板である。また用途に応じプラスチック板でもよく更にはプラスチック板とガラス板との組合せでもよい。

透明は無色透明を基準とするが、淡い着色も本発明の範囲である。

(自動車、建築物)

これらは本発明の適用製品であるが、製品に組み込まれるガラス構造物としては、ディフロスタ機能、赤外線反射機能及び／または電磁シールド機能を具備することが望ましい。

(混合層の形成)

混合層の形成においては一方のガラス板に超微粒子とガラス成分との混合塗布液を塗布し、予備乾燥を行った。塗布方法は大面积のガラス面に均一に塗布することを考えると、スプレー法が好ましい。予備乾燥後、他方のガラスを張り合わせ、その後焼成して膜形成と同時にガラス同士を接着するようにした。この場合、炉中で温度を上げて膜形成を行うのが通常であるが、紫外線を照射することにより大気中で短時間で膜形成と接着を行うことができる。

また混合層の膜厚によつて光学特性、導電性が大きく影響されるので、所望の膜厚と同サイズの微粒子をスパーサとして塗布液に混合し、任意の膜厚が得られるようにした。

本発明の効果が最も発揮されるのは自動車用窓

はガラス成分である有機ケイ素にシランカップリング剤を添加することにより、シランカップリング剤に含まれている官能基と中間層のプラスチック及び有機ケイ素とカップリング剤とで強固な結合が成される。したがって強固な合わせガラスを作ることができる。

(実施例)

以下本発明の実施例を図面に従つて説明する。

(実施例1)

第1図に本発明の自動車用窓ガラスの一実施例に係る断面図を模式的に示す。

本例においては透明板状部材1、2間に混合層3を配している。

混合層3の内41は $\text{SnO}_2 + 10\text{wt}\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ の超微粒子であり、42は SiO_2 超微粒子でスパーサを兼ねたものであり、5はガラス成分である。

混合層3に含まれる主たる超微粒子41の組成は $\text{SnO}_2 + 10\text{wt}\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ の組成であり、平均粒径は $0.015\mu\text{m}$ のものをを用いた。

ガラスであり、赤外線反射膜、電磁遮蔽膜、透明導電性膜として機能する。

(作用)

板状部材間に粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成した場合、超微粒子は少なくとも2層以上のお互いに近接した比較的緻密な超微粒子膜となる。このためスパッタ、CVDなどで形成した膜と同様な光学特性、導電性、電磁遮断特性を得ることができる。

またガラス成分特にケイ素アルコキシドを用いた場合には上記超微粒子あるいは板状部材間同士を従来の方法と比較して低温でしかも強固に接合することができる。例えばケイ素アルコキシドとしてケイ酸エチル $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ を用いた場合には加水分解によつて $\text{Si}-\text{OH}$ となり、このシラノール基(OH基)とガラス表面及び超微粒子表面のシラノール基とが化学結合し、比較的低温の加熱処理によつて水を出してシロキサン($\text{Si}-\text{O}$)の強固な結合が得られる。

また中間層としてプラスチックを設けた場合に

第2図は本発明の一実施例の工程を示したものである。まず板状部材をガラス洗浄液で洗浄脱脂する。次にイオン交換水で洗浄後、水滴後が生じないようにガスブローによつて乾燥させた。以上が前処理21である。次いで 40°C に加熱した一方の板状部材に、超微粒子とガラス成分とを混合した塗布液をスプレーコート法により塗布した。これが塗布工程22である。

この塗布液は第1表に示すように、エチルアルコールを主成分とする混合アルコールが50重量部、ガラス成分としてのテトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ が1重量部、テトラエトキシシランの加水分解用としての水が20重量部、硝酸が2.0重量部の溶液100g中に、粒径 $0.015\mu\text{m}$ の導電性赤外線反射機能を有する $\text{SnO}_2 + 10\text{wt}\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ を2gと、粒径 $0.3\mu\text{m}$ のスパーサ用超微粒子を0.5g分散、混合したものをを用いた。

第 1 表

	溶 剤	配 合 量
溶 液	混 合 ア ル コ ー ル	50
	有 機 ケ イ 素 (テトラエトキシシラン)	1
	水	20
	硝 酸	0.2
超 微 粒 子	$\text{SnO}_2 + 10 \text{ wt} \% \text{ Sb}_2\text{O}_3$ ($0.015 \mu\text{m}$)	2 g
	SiO_2 ($0.3 \mu\text{m}$)	0.5 g

塗布後予備乾燥23を行い、次いでもう一方の板状部材を24で張り合わせ炉中2 kg/cm²の加圧下で200℃、1 Hrの膜焼成25を行った。形成した膜の膜厚は約0.3 μmであり、スペーサとして混合した超微粒子の粒径とほぼ同じである。

第3図はこの合わせガラスの分光反射特性を示す。400 nm～700 nmの可視光領域では10%の反射率言い替えると90%の透過率を有

スを製作した。

また塗布液は第1表の溶液に、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランを0.01 g 混合した。γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランは加水分解、重合過程で、片側はガラス成分と、もう片側はポリビニルブチラールと化学結合するのでガラスとプラスチックが強固に結合した合わせガラスを製造することができる。

(実施例3)

第5図は本発明の合わせガラスを自動車の窓ガラスに適用したものである。図において、12はサイドガラス、13はフロントガラス、14はリアガラスであり、すべてに本発明の合わせガラスを用いた。

これらの合わせガラスの内、サイドガラス12は自動車本体と電気的に接続するために導電性接着剤によって取り付けた。

第6図は、フロントガラス13とリアガラス14の取付け方法を示したものである。図において16は合わせガラス、17は絶縁性接着剤、

するので70%以上という法的基準は十分満足する。また太陽エネルギーのうち50%以上の割合を占める赤外線領域の反射率は平均値で約45%である。したがって窓の外からの熱の流入を大幅に防ぎ、冷房能力を大幅に低減することができる。またこの膜のシート抵抗値は約50 Ω/□であり、電磁遮蔽効果もある。

(実施例2)

第4図は他の実施例を示したものである。第4図において6は透明板状部材、7はもう一方の透明板状部材、8はポリビニルブチラールのプラスチック中間層、9は混合層、10は超微粒子、11はガラス成分である。

この合わせガラスの製造工程の内、前後の工程は第2図と同様である。ただし塗布方法は、中間層であるポリビニルブチラールを塗布溶液に浸して引き上げるデイツピング法で行った。この方法によりポリビニルブチラールの両面に一度に塗布することができる。塗布後、予備乾燥を行ない、次いで両面に板状部材を張り合わせて合わせガラ

ス18、18'は通電用取り出し端子、19はデフロスタスイッチ、20はバッテリー、21はアースで自動車本体に接続されている。通常、デフロスタスイッチがOFFの状態では一端が自動車本体にアースされているのでサイドガラスと同様赤外線反射膜と電磁遮蔽膜として機能する。ところが霜取りを行うためにデフロスタスイッチをONにするとバッテリーによってフロントガラスあるいはリアガラスの両端に電圧が印加され通電されるのでヒータとして働く。

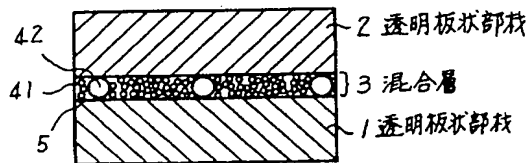
第7図はバッテリーから12 Vを印加した場合のガラス表面の温度上昇を示す。温度上昇率は約20℃/秒であり、急速に温度が上昇するので短時間の内に霜取りを行うことができる。

また焼成方法として高圧水銀灯などの紫外線発生装置を用いて、ガラス表面に照射することによって短時間で膜を焼成することができる。例えば約10分の紫外線照射で、実施例1と同等の接着力をもつ合わせガラスを製造することができる。

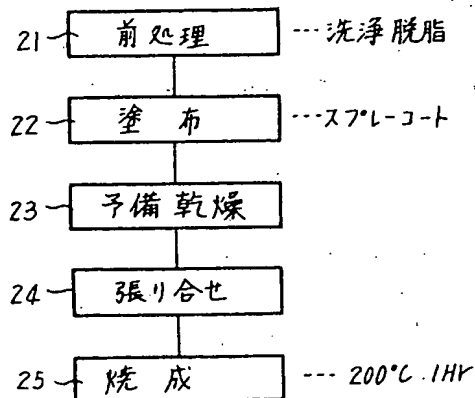
(実施例4)

本発明によれば、冷房時には窓の外からの熱の流入を大幅に下げるので、冷房装置の能力を大幅に低減することができる。例えば自動車の窓ガラスすべてに本発明法のガラスを適用した場合、エアコンの冷房能力を従来の7割程度まで下げることができる。また透明、導電特性を有していることからリアガラスのみならず、フロントガラスにもヒータとして使用できるので、霜や露をすばやくかつ効率良く除去できる効果がある。またシート抵抗が約50Ω/□であることから電磁遮蔽効果もある。

第 1 圖



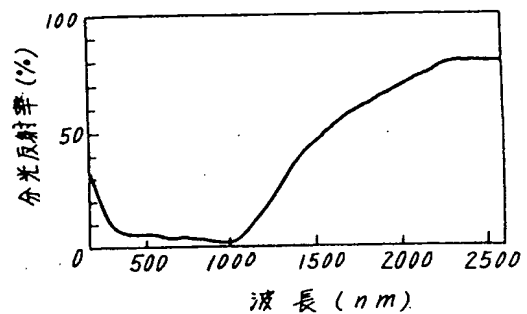
第 2 図



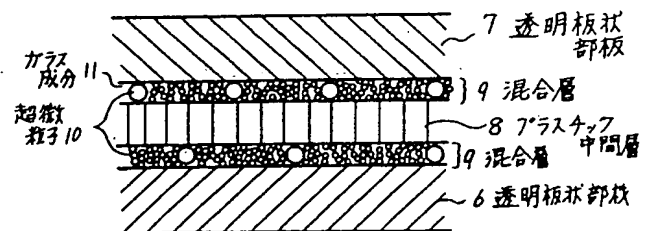
代理人 弁理士 小川勝男



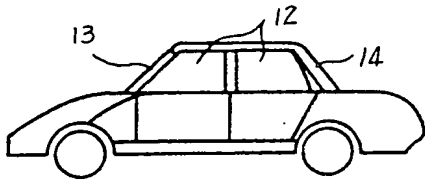
第 3 圖



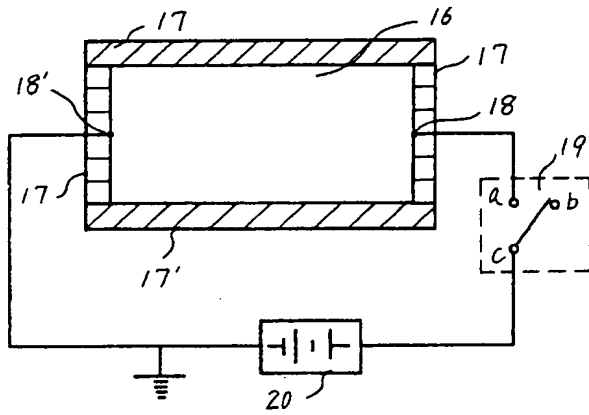
第 4 図



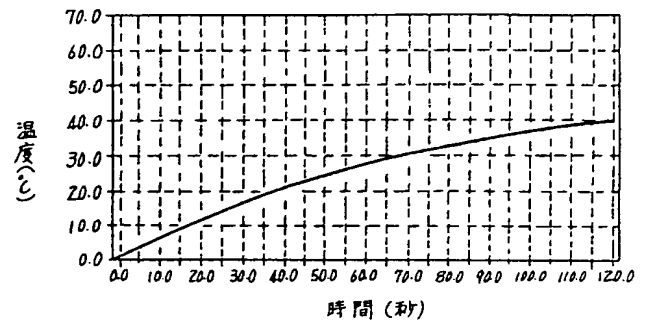
第 5 図



第 6 図



第 7 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.